



концентрациях формируется полимолекулярные слои адсорбата и величина его адсорбции резко увеличивается.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о потенциальной возможности использования модифицированных сорбентов. Адсорбция ПГМГ-НСI на керамических трубках невысока (1 мг/г), что затрудняет дальнейшее использование сорбента. Модифицирование алюмосиликатных сорбентов показало, что в зависимости от структуры сорбента величины адсорбции монослоя колеблются от 5 мг/л (вермикулит) до 160 мг/л (бентонитовая глина). Возможно, что модифицированные алюмосиликатные сорбенты будут способны сорбировать загрязнения как катионного, так и анионного характера. Для проверки этого предположения изучена адсорбция катионного красителя Метиленового голубого (МГ) и анионного красителя Эозина Н на образцах модифицированной опоки. На рис. 2 и 3 представлены зависимости величины равновесной адсорбции указанных красителей от количества предварительно нанесенного на поверхность сорбента. ПГМГ-НСI. Установлено, что исходная опока не сорбирует Эозин Н, а после покрытия ее поверхности монослоем молекул ПГМГ-НСI ($A = 13$ мг/г) адсорбция красителя возрастает до 3,5 мг/г при. При том же уровне модифицирования опоки полимером ее способность адсорбировать МГ сохраняется, но уменьшается в 2 раза. Нанесение ПГМГ-НСI на поверхность угля БАУ может придать ему способность более эффективно адсорбировать органические загрязнения анионной природы, например, анионные поверхностно-активные вещества.

Список литературы

1. Гембицкий, П.А. Способ очистки воды. АС СССР № 1430359/ П.А.Гембицкий, П.П.Пальгунов, Г.Н.Налецкая и др.- БИ 1988, № 38.
2. Гембицкий, П.А. Способ очистки воды. А.С. СССР № 1636343/ П.А.Гембицкий, К.О.Ю.узнецов, Н.И.Данилина и др./ Гембицкий П.А., Кузнецов О.Ю., Данилина Н.И. и др.- БИ 1991, №11.
3. Никашина, В.А. Органоминеральный ионообменник для очистки и обеззараживания воды и способ его получения. Патент РФ №2 050 971/ В.А.Никашина, Э.М.Кац, П.А.Гембицкий и др.- БИ 1995, №36.
4. Никашина, В.А. Получение органоинеральных анионообменников с использованием полигексаметиленгуанидина / В.А.Никашина, П.А.Гембицкий, Э.М.Кац и др.- Известия РАН. Серия химическая 1994, №9.- С. 1550.
5. Никашина, В.А. Изучение ионообменных и технологических свойств органоинеральных сорбентов/ В.А.Никашина, Э.М.Кац, П.А.Гембицкий - Известия РАН. Серия химическая 1994, №9.- С. 1554.
6. Blackburn, R.S. / Blackburn R.S., Harvey A., Kettle L.L, Payne J.D., Russel S.J //Langmuir 2006, 22.- P.5636-5644.
7. Boufi, S. Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO₂ and Al₂O₃ powders/ Boufi S., Baklouti S., Pagnoux C., Baumard J.F.//J. of European Ceramic Society 22 (2002).- P.1493-1500.

УДК 661.183.2 : 665.7.032.53 : 547.724.1

А.В. Нистратов, А.Н. Хомутов, В.Н. Клушин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия



ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУРФУРОЛА НА ФОРМОВОЧНЫЕ СВОЙСТВА ПАСТ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБЕНИЗАТОВ В ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ТОРФЯНОЙ ОСНОВЕ

Authors used furfural as structure-forming add to raw in preparation of active carbons from peat and polymeric wastes. The effect of add on forming properties of raw pastes, on yield of desired product by thermal treatment, on parameters of pore structure and on abrasive strength of carbonized materials was studied. With obtained data the availability of furfural utilization in technology of active carbons mentioned was shown.

Авторы использовали фурфурол в качестве структурообразующей добавки к сырью при получении активных углей на основе торфа и полимерных отходов. Исследовано влияние добавки на формовочные свойства сырьевых паст, выход целевого продукта при термообработке, показатели пористой структуры и прочность при истирании карбенизаторов. На основе полученных данных показана перспективность применения фурфурола в технологии данных активных углей.

Проблема утилизации различных твердых производственных отходов в связи с постоянно ужесточаемым природоохранным законодательством становится всё более актуальной. Одним из направлений переработки многих из них, особенно полимерных и полимерсодержащих отходов, является производство на их основе углеродных адсорбентов [1]. В последние годы в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии защиты биосферы ведут исследования по вовлечению некоторых из указанных отходов, не находящихся полезного использования, в производство активных углей на торфяной основе [2]. Сырьём для получения углеродных адсорбентов по одному из разрабатываемых направлений служат верховой торф, серная кислота и отходы раскроя трикотажной полиуретанполиамидной ткани. Выполненными исследованиями заложены основы технологии указанных сорбционно активных материалов: установлены оптимальные отношения компонентов сырьевой пасты, режимы карбенизации и активации и определены технические характеристики полученных активных углей, свидетельствующие об их высокой конкурентоспособности на международном рынке этой продукции [2-4].

Из литературы [5] известно, что некоторые оксиароматические соединения, добавляемые в композиции на основе торфа, проявляют в определенных условиях структурообразующее действие и тем самым улучшают свойства получаемых из них адсорбентов. В качестве такой добавки к сырьевой пасте оптимального состава авторы использовали фурфурол. Цель работы заключалась в изучении его влияния на ключевые показатели названной технологии: формовочные свойства сырьевой пасты, выходы продуктов её термообработки и технические характеристики получаемых карбенизаторов и активаторов.

Исследования выполнены для серий паст, отличающихся массовыми добавками фурфурола (от 10 до 40 %) и воды (0-10 %). Свежеприготовленные пасты формовали в шнековом экструдере с получением гранул диаметром 3-4 мм. Способность сырьевой пасты к формованию оценивают совокупностью её реологических свойств, которые определяли по реологическим диаграммам, построенным по полученным экспериментально на приборе Толстого данным, обработанным с использованием реологической модели Максвелла-Кельвина-Шведова [6].

После недельной выдержки гранулированные пасты подвергали сушке и карбенизации в заданных условиях [3], определяя на каждом из этапов выход целевого продукта. Кроме того, ряд образцов активировали водяным паром до обгара 13-23 %. Основные технические характеристики как карбенизаторов, так и активаторов определяли по общепринятым методикам [7]. Суммарный объём пор и объём сорбирующих пор по H_2O , CCl_4 , C_6H_6 находили весовым методом, прочность при истирании – по МИС-60-8.

Реологические характеристики пасты без добавок приведены в табл. 1 На основании расчета приведенных относительных деформаций паста без добавок характеризуется пре-



обладанием в сумме деформаций эластической составляющей и, как следствие, хорошими формовочными свойствами [6]. Однако паста без добавок имеет высокие модули упругости E_1 и эластичности E_2 и очень высокую пластическую вязкость η_1 , что приводит к повышенным энергетическим затратам на ее перемешивание и формование. Введение в сырьевую пасту фурфурола и воды оказывает пластифицирующее действие, т. е. снижает соответствующие реологические константы и увеличивает деформации пасты под действием приложенной нагрузки. Эти положительные изменения хорошо прослеживаются при увеличении добавки фурфурола к пасте от 10 до 40 % (табл. 1).

Табл. 1. Константы реологической модели и приведённые деформации свежеприготовленных паст с добавкой фурфурола

Добавка фурфурола, %	E_1	E_2	η_1	$\epsilon_{уп}$	$\epsilon_{эл}$	$\epsilon_{пл}$
	МПа	МПа	ГПа·с	%	%	%
0	1,3	0,43	1,1	20	57	23
10	1,3	0,57	0,92	22	48	30
20	0,40	0,10	0,13	13	50	37
30	0,50	0,11	0,12	10	46	44
40	0,18	0,040	0,054	11	51	38

При этом сохраняется соотношение между различными видами деформаций, определяющее оптимальные реологические свойства сырьевых паст. Хорошая способность этих смесей к формованию в шнековом экструдере имеет место на практике, причем пасты с большим содержанием фурфурола легче поддаются обработке. Наилучшие реологические свойства проявляет образец с добавкой 40 % фурфурола и 10 % воды.

Еще одним фактором, определяющим формуемость сырьевых паст, является время их вылеживания [2]. С течением времени в пастах с добавками формируется прочная пространственная структура, что приводит к снижению эластических и пластических свойств и повышению упругих свойств. Отмеченные изменения определяются содержанием в пасте фурфурола: чем оно выше, тем интенсивнее снижаются формовочные свойства. Следовательно, гранулирование паст необходимо осуществлять непосредственно после их приготовления.

Как следует из данных [5], введение фурфурола должно оказывать влияние и на процессы термической обработки сырьевых паст. Общий выход карбонизата пасты без добавок составляет 31 % при значительном выделении жидких и газообразных продуктов (табл. 2). Повышение содержания фурфурола в пасте, не оказывая существенного влияния на стадии сушки, увеличивает выход углеродного остатка при карбонизации, сокращая таковой пиролизных паров и газов. В результате для пасты с добавкой 40 % фурфурола общий выход карбонизата достигает 37 %. Полученные данные свидетельствуют об образовании в пасте в присутствии воды и фурфурола более термостойкой структуры, дающей больше твёрдого остатка по сравнению с пастой без добавок, и согласуются с литературной информацией.

Карбонизат пасты без добавок характеризуется значительной общей пористостью при небольшом объёме микропор. При повышении содержания фурфурола для всех серий образцов характерны общие закономерности изменения пористой структуры (табл. 3). Величины суммарного объёма пор по воде и четырёххлористому углероду возрастают и достигают максимума при 30 % добавке фурфурола. Разность этих показателей указывает на наличие у карбонизата определённого объёма тонких микропор, доступных молекулам воды и недоступных молекулам четырёххлористого углерода. Объём сорбирующих пор по



бензолу и четырёххлористому углероду резко возрастает при минимальной добавке фурфурола, а затем меняется мало. Объём сорбирующих пор по воде практически не зависит от добавки фурфурола. Наилучшими показателями пористой структуры обладает карбонизат, полученный из пасты с добавками 10 % воды и 30 % фурфурола.

Таким образом, введение фурфурола в сырьевую композицию значительно повышает суммарный объём пор карбонизата и до определённого предела развивает его микропористую структуру. Дальнейшее развитие микропор обеспечивается активацией полученных карбонизатов водяным паром. При степени обгара образцов 13-23 % получены активные угли с $V_{\Sigma H_2O} = 0,53 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{SC_6H_6} = 0,31 \text{ см}^3/\text{г}$. Установлено также, что введение в сырьевые пасты фурфурола и воды благодаря структурирующему действию этих добавок обуславливает повышенную механическую прочность гранул карбонизата (табл. 4). Если прочность при истирании карбонизата пасты без добавок составляет 80 %, то для карбонизатов паст с добавками фурфурола она достигает 90 %. По этому показателю последние превосходят промышленные активные угли марок СКТ и АГ и приближаются к углю ФАС [8].

Табл. 2. Выходы целевых и побочных продуктов (% от массы исходного вещества) при термической обработке паст с добавкой фурфурола

Добавка фурфурола, %	сушка	карбонизация			общий
	$V_{\text{суш}}$	$V_{\text{карб}}$	$V_{\text{конд}}$	$V_{\text{газ}}$	$V_{\text{общ}}$
0	66	47	17	36	31
10	65	45	18	37	30
20	66	47	17	36	32
30	61	56	11	33	34
40	61	61	10	29	37

Пористая структура углеродного материала оценивается суммарным объёмом пор (V_{Σ}) и объёмом сорбирующих пор (V_S) по стандартным веществам. Названные показатели для карбонизатов паст в зависимости от добавки фурфурола представлены в табл. 3.

Табл. 3. Показатели пористой структуры карбонизатов паст с добавкой фурфурола

Добавка фурфурола, %	Удельные величины объёма пор, $\text{см}^3/\text{г}$				
	$V_{\Sigma H_2O}$	$V_{\Sigma C_{14}}$	V_{SH_2O}	$V_{SC_{14}}$	$V_{SC_6H_6}$
0	0,34	0,2	0,11	0,05	0,13
10	0,28	0,2	0,11	0,12	0,2
20	0,4	0,28	0,11	0,13	0,21
30	0,49	0,3	0,13	0,12	0,2
40	0,47	0,29	0,13	0,09	0,2

Табл. 4. Прочность при истирании карбонизатов паст с добавкой фурфурола

Добавка фурфурола, %	П, %	Добавка фурфурола, %	П, %
0	80	30	85
10	82	40	90
20	90		

Сравнение полученных в работе результатов не обнаруживает таких добавок фурфурола и воды, которые одновременно приводили бы к улучшению характеристик отдельных этапов исследуемой технологии и их целевых продуктов. Максимумы формуемости пасты, выхода твёрдого остатка при карбонизации, пористой структуры и механической прочности карбонизата обеспечивают различные количества названных добавок. Для фурфурола оптимальная доза лежит в пределах 20-40 %, для воды – 5-10 %. В этой связи выбор оптимального количества добавок определяют приоритетные



требования к адсорбенту, диктуемые областью его применения. Как показали проведенные исследования, применение структурирующих и упрочняющих добавок, например фурфурола, позволяет получать углеродные адсорбенты с улучшенными характеристиками. В частности, совокупность адсорбционных и механических свойств активных углей на основе сырья с подобными добавками делает возможным их применение в процессах с интенсивным гидродинамическим режимом.

Список литературы

1. Клушин В.Н., Родионов А.И., Кесельман И.Л. и др. Углеродные адсорбенты на основе полимерсодержащих отходов.-М.: Биоларус.-1993.-141 с.
2. Хомутов А.Н. Основы технологии активных углей из отходов полиуретанполиамидных тканей и торфа. Дисс. к.т.н.-М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева.-2005.-161 с.
3. Хомутов А.Н., Клушин В.Н., Мухин В.М. Новые высокопрочные углеродные адсорбенты из отходов полиэфирных тканей. Ч. 1,2//Успехи в химии и химической технологии. 2004. Т. 18, № 6, с. 94-98.
4. Хомутов А.Н., Клушин В.Н., Мухин В.М. Изменения технических показателей активных углей на основе торфа и отходов полиуретанполиамидного волокна при активации водяным паром//Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 11, с. 1848-1852.
5. Дрожалина Н.Д. Углеродные молекулярные сита на основе торфа.-Минск: Наука и техника.-1984.-150 с.
6. Балкевич В.Л., Мосин Ю.М. Реологические свойства керамических масс.-Уч. пособие.-М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева.-1983.-68 с.
7. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний.-Справочник.-Л.: Химия.-1972.-57 с.
8. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог под общ. ред. В.М. Мухина.-М.: Руда и металлы.-2003.-280 с.

УДК 628.543.162.5:665.6.088

П.С. Париллов, А.Е. Мартынова, П.П. Кереметин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯНТА И АЛЮМОКРЕМНИЕВОГО ФЛОКУЛЯНТА-КОАГУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ

In this research work was investigated the degree of purification of model oil wastewater with different dose of galvanic coagulant (GC) and aluminosilicium flocculant-coagulant (ASFC). The effect of ultrasound treatment of baseline reagents on the purification degree was also investigated. It was shown that the GC is effective in model oil wastewater purifying processes, including joint action with ASFC.

В работе исследованы зависимости степени очистки модельных нефтесодержащих сточных вод от дозы гальванокоагулянта (ГК) и алюмокремниевого флокулянта-коагулянта (АКФК). Исследовано влияние ультразвуковой обработки исходных реагентов на степень очистки. Показано, что ГК, в том числе при совместном действии с АКФК, эффективен в очистке модельных стоков от нефтепродуктов.

Сырая нефть, а так же многочисленные продукты её переработки, широко используемые во многих отраслях хозяйственной деятельности, являются приоритетными